

На правах рукописи

Шереметьев Сергей Викторович

**Ковалентная и электростатическая
иммобилизация органических
реагентов к полимерной и гелевой
матрицам и чувствительные
элементы на их основе**

02.00.02 – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2006 год

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете
им. Д.И. Менделеева на кафедре аналитической химии

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Кузнецов Владимир Витальевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Дмитриенко Станислава Григорьевна

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Михайлова Алла Владимировна

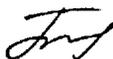
Ведущая организация: **Московский государственный
областной университет**

Защита состоится 21 декабря 2006 г в 10⁰⁰ на заседании
диссертационного совета Д 212.204.07 в РХТУ им. Д. И. Менделеева по адресу:
125047 Москва, Миусская пл., д. 9 в МАЗе.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре
РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан ноября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.07



Белова Л.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В современной аналитической химии всё большее значение приобретают оптические сенсоры, позволяющие реализовать миниатюрные, чувствительные к определённым ионам измерительные системы для контроля содержания элементов и веществ в разнообразных объектах – от технологических и биологических до объектов окружающей среды. Однако, с момента появления таких сенсоров выявился ряд серьёзных химических проблем, связанных с выбором удовлетворительных матриц, соответствующих органических реагентов и способов их иммобилизации, среди последних особую роль приобрели ковалентные и электростатические варианты.

Ковалентный способ иммобилизации аналитических реагентов к полимерной матрице позволяет обеспечить надёжную работу чувствительных элементов (ЧЭ), а устойчивость к органическим растворителям определяется лишь природой полимера. Однако, модификация аналитических реагентов в процессе такой иммобилизации часто сказывается на спектральных и химических свойствах последних по сравнению с исходными аналогами. Дополнительным параметром, обуславливающим целевые свойства ЧЭ представляют полимеры, используемые для изготовления исходных мембран. В данном случае недостаточное внимание уделяется оптически прозрачному полистиролу и его сополимеру с дивинилбензолом – термопластичным полимерам, содержащим бензолные кольца, легко подвергающимся различным химическим модификациям. Практически все направления использования полистирола в химическом анализе базируются на получении разнообразных ионообменных смол и хелатных сорбентов. Однако, именно ЧЭ с ковалентно иммобилизованными органическими реагентами на оптически прозрачном полистироле практически не разрабатывались. При работе в водных растворах гидрофобные свойства поверхности полистирольной матрицы могут быть преодолены лишь переходом к гидрофильной матрице, примером которой является желатин, предварительно задубленный с целью повышения механической прочности, биологической и термической стойкости, а также для уменьшения степени набухания в воде и в водных растворах. Наличие большого многообразия функциональ-

ных групп остатков аминокислот, входящих в структуру молекулы желатина, позволяет не только регулировать степень набухания мембраны, но и существенно расширить возможности её модификации для различных видов иммобилизации органических реагентов, далеко не ограничивающиеся только электростатической «прививкой». Главным преимуществом электростатического способа иммобилизации является близость спектральных и химических свойств свободных и иммобилизованных реагентов. Несмотря на относительную простоту осуществления электростатической иммобилизации, этот вариант изготовления ЧЭ используется редко, что связано с ограниченными возможностями используемых материалов. Прозрачность в видимой области спектра, достаточная химическая и механическая стойкость, высокая ёмкость по отношению к иммобилизуемым аналитическим реагентам, а также высокая гидрофильность делают желатин достойным конкурентом существующих материалов, используемых в качестве твёрдых матриц.

Изучение особенностей поведения иммобилизованных аналитических реагентов в ЧЭ и исследование химических принципов их функционирования является актуальным для решения практических вопросов химической сенсорики растворов.

Диссертационная работа является частью плановой госбюджетной работы кафедры аналитической химии РХТУ им. Менделеева и поддержана грантами РФФИ № 00-03-32624, № 06-03-32064, № 04-03-32360.

Цель работы:

- организация, исследование и оптимизация ковалентного и электростатического способов иммобилизации различных аналитических реагентов к полистирольной и желатиновой матрицам и разработка методологии их исследования;
- сравнительное изучение оптических и физико-химических свойств органических аналитических реагентов в свободном и иммобилизованном состояниях и интерпретация полученных результатов;
- исследование динамических свойств ЧЭ и их связи с природой полимерной матрицы и иммобилизованных соединений;

• метрологическая оценка функционирования мембранных ЧЭ и примеры их практического применения; сравнительный анализ ковалентного и электростатического способов иммобилизации органических реагентов.

Научная новизна и теоретическая значимость. В качестве твёрдых матриц для ЧЭ применены оптически прозрачный полистирол и желатиновый гель и осуществлена ковалентная и электростатическая иммобилизация органических реагентов к ним соответственно. Установлено, что оптические и химические свойства иммобилизованных и свободных органических реагентов аналогичны. Определена роль внешней и внутренней диффузии в функционировании ЧЭ. Выявлено и экспериментально подтверждено, что на скорость отклика ЧЭ, независимо от природы несущей матрицы определяющее влияние оказывает внешняя диффузия.

Установлено, что из всего многообразия функциональных групп желатина – некоторые способны к протонированию и обуславливают эффективную электростатическую иммобилизацию ароматических сульфонов. Чрезвычайно высокая ёмкость биополимера позволяет создавать концентрации в слое геля в несколько раз превышающие аналогично возможные в водных растворах. Найдено, что величины создаваемых концентраций в геле зависят не только от количества кислотных центров в иммобилизуемой молекуле, но и от её размеров, на что указывает функция по определению фрактальной размерности поверхности геля.

Сформулированы представления о связи химизма применяемых реакций с динамическими свойствами ЧЭ. Выполнена метрологическая оценка точности измерения определяемых ионов с помощью мембранных ЧЭ. Предложена обобщённая схема исследования мембранных ЧЭ.

Практическая значимость. Разработаны методики изготовления простых мембранных ЧЭ, основанные на ковалентной или электростатической иммобилизации аналитических реагентов. Изготовлены обратимые и необратимые мембранные оптические ЧЭ на основе полистирольных и желатиновых матриц, способные работать в достаточно широком диапазоне рН. Предложен новый способ оценки эффективности работы ЧЭ, основанный на диффузионных критериях. Разработанные ЧЭ могут функ-

ционировать в виде миниатюрного оптического датчика, входит в состав оптического сенсорного анализатора и использоваться в качестве тест-средств с длительным хранением информации. Предложенные методики и тест-средства апробированы при анализе минеральной воды.

На защиту выносятся:

- результаты исследования оптических и физико-химических свойств органических реагентов в свободном и иммобилизованном состояниях;
- описание свойств иммобилизованных реагентов в рамках модели полимерного реагента и установление влияния электростатических взаимодействий на их поведение.
- поведение иммобилизованных реагентов как элементов сенсорного оптического анализатора и диффузионно-динамические свойства полимерной и гелевой мембран с иммобилизованными соединениями.
- критерии выбора аналитических реагентов для ковалентной и электростатической иммобилизации на полистирольную и желатиновую мембраны и практические примеры применения исследованных оптических ЧЭ и их метрологические характеристики.

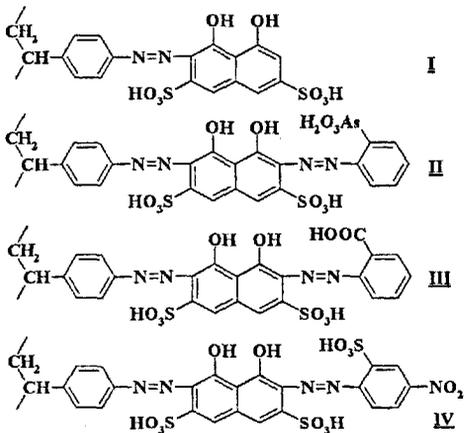
Апробация работы. Основные результаты работы доложены на Всероссийской конференции по аналитической химии “Аналитика России” (г. Москва, сентябрь 2004 г.), I Международном конгрессе молодых учёных по химии и химической технологии (г. Москва, октябрь 2005 г.), II Международном конгрессе молодых учёных по химии и химической технологии (г. Москва, октябрь 2006 г.)

Публикации. По материалам диссертации опубликовано три печатных работы в виде одного тезиса доклада; двух статей и две статьи в Журн. аналит. химии приняты к печати, №№ 3, 4 - 2007г.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, из шести глав экспериментальной части, выводов и списка литературы (150 наименований). Работа изложена на 194 страницах машинописного текста, содержит 40 рисунков и 42 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ЧЭ на основе полистирола. В качестве матрицы использовали плёнки из сополимера стирола с дивинилбензолом, полученные из гранулированного полимера высокотемпературным прессованием на гидравлическом прессе. Для сопоставления свойств иммобилизованных и свободных реагентов специально синтезировали соответствующие модельные азосоединения. Процедура иммобилизации состояла в нитровании поверхности образцов плёнок, восстановлении нитрогрупп до аминогрупп, их диазотировании и азосочетании поверхностных групп диазополестирола с различными азосоставляющими по предварительно обработанной методике. Готовые ЧЭ высушивали и сохраняли в защищенной от света упаковке.



Основной стадией модификации полимера, определяющей его свойства, является нитрование. Совпадение оптических свойств иммобилизованных и модельных соединений, полученных азосочетанием диазотированного аминополестирола и анилина с 2-нафтолом, позволило рассчитать усредненную величину пронитрованного слоя полимера, исходя из закона Бера, которая при времени нитрования 3 мин составила ~60 мкм. Изучение способов иммобилизации показало, что наиболее удовлетворительные результаты получаются при взаимодействии диазотированного аминополестирола с соответствующим моноазосоединением, что отражают приведённые формулы соединений **I**, **II**, **III** и **IV**.

Условия взаимодействия иммобилизованных реагентов с ионами металлов и их избирательность идентичны свободным реагентам. Из табл. 1 видно, что контрастность реакций на поверхности полимерной матрицы по сравнению с водными растворами практически не изменяется (номера иммобилизованных реагентов подчёркнуты).

Таблица 1.

Оптические свойства комплексов иммобилизованных индикаторов

Система	pH	Реагент λ , нм	Комплекс λ , нм (ϵ)	$\Delta\lambda$, нм
II + U(VI)	0-5	548	632	84
II + U(VI)	0-5	548	632(85000)	84
IV + Ba(II)	1-6	545	654	109
IV + Ba(II)	1-6	544	656(45000)	112

Динамические свойства ЧЭ с ковалентно иммобилизованными реагентами, что иллюстрирует рис. 1 и табл. 2, оказываются удовлетворительными. Оценки роли внешней и внутренней диффузии в динамических свойствах ЧЭ иллюстрируют данные табл. 3. Видно, что с уменьшением концентрации металла, коэффициент и внешней и внутренней диффузии падает. Поэтому, при малых концентрациях металла лимитирующей стадией является реакция комплексообразования. Наклоны линейных участков динамических кривых (рис. 1) зависят от концентрации ионов металла. Это позволяет связать постоянную времени t_e с концентрацией металла в растворе (табл. 2)

Таблица 2.

Динамические свойства ЧЭ с иммобилизованным соединением **IV на Ba(II) на основе полистирольной матрицы**

Концентрации Ba(II)	Постоянная времени t_e , с	Время переходного процесса, $T_{95\%}$, с
$2 \cdot 10^{-7}$ моль/мл	61,4	95
$4 \cdot 10^{-7}$ моль/мл	30,0	52
$8 \cdot 10^{-7}$ моль/мл	16,4	29

Таблица 3.

Диффузионные факторы в работе ЧЭ **IV. Металл - Ba(II). 18°C**

Импульс	Коэффициент диффузии D , м ² /с	
	Внешняя	Внутренняя
0→ $2 \cdot 10^{-7}$ моль/мл	0,011	0,080
0→ $4 \cdot 10^{-7}$ моль/мл	0,080	0,215
0→ $8 \cdot 10^{-7}$ моль/мл	0,109	0,236

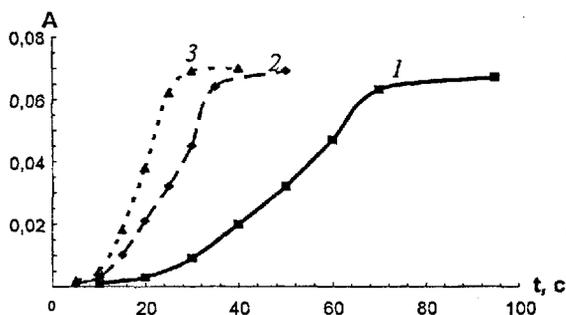


Рис. 1. Динамические свойства чувствительного элемента с иммобилизованным реагентом **XXIV**. Содержание Ва, моль/мл: 1 — $2 \cdot 10^{-7}$, 2 — $4 \cdot 10^{-7}$, 3 — $8 \cdot 10^{-7}$. Объем 5 мл.

Для ЧЭ с иммобилизованным реагентом **IV** градуировочная зависимость имела следующий вид:

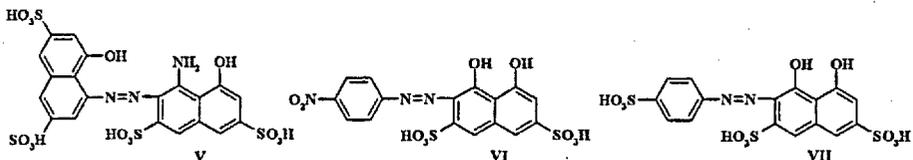
$$c(M) = 1598 (1/t_s) + 2; r = 0,99; s^2 = 5,5 \cdot 10^{-8}$$

Результаты определения Ва(II) иллюстрирует табл. 4.

Таблица 4.
Определение Ва(II) с ЧЭ на основе реагента **IV** ($P = 0,95; n = 3$)

Введено, мкг/мл	Найдено, $\bar{c} \pm \delta$, мкг/мл	s_r	R, %
7,0	$6,8 \pm 0,8$	0,05	97,1
14,0	$13,5 \pm 0,9$	0,03	96,4
41,0	$37,4 \pm 4,9$	0,05	91,2
82,0	$76,8 \pm 8,6$	0,04	93,6
96,0	$91,2 \pm 8,6$	0,04	95,0

ЧЭ на основе желатинового геля. Использовали фотоплёнку Микрат-200, которую обрабатывали растворами Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Иммобилизацию реагентов-сульфонатов в массив желатинового геля осуществляли выдерживанием Необратимые реакции синтеза азосоединений в массиве желатинового геля. Возможность электростатической иммобилизации позволяет реализовать три варианта синтеза азокросителей в геле: самосочетание иммобилизованного реагента, являющегося одновременно азо- и диазосоставляющей в присутствии нитрит-иона (V); диазотирование “внешней” диазосоставляющей и сочетание диазосоединения с иммобилизованной азосоставляющей (VI); диазотирование и азосочетание азо- и диазосоставляющих соответственно, удерживаемых в геле (VII).



Изучение зависимости изменения оптической плотности ЧЭ от времени (табл. 5) позволяет оценить роль внешней и внутренней диффузии при синтезе азокрасителей в геле (табл. 6). Из приведённых данных видно, что процесс образования азокрасителей в слое геля определяется как внешней, так и внутренней диффузией, причём внешняя диффузия практически не зависит от концентрации нитрит-ионов.

Таблица 5.

Кинетические зависимости синтеза соединения VI в геле. Объем 5 мл

Концентрация иона, мкг/мл	Функциональная зависимость	<i>r</i>
0,22	$A = 0,0019 \ln t + 0,0549$	0,979
2,2	$A = 0,0922 \ln t - 0,2522$	0,968

Таблица 6.

Диффузионные факторы в синтезе соединения VII в геле. Объем 5 мл

Концентрация нитрита, мкг/мл	Коэффициент диффузии <i>D</i> , м ² /с	
	Внешней	Внутренней
2,2	0,0006	0,009
22	0,0007	0,013
33,3	0,0006	0,014

Градуировочные зависимости (табл. 7) строили по величине поглощения ЧЭ после 10 мин выдержки в стандартных растворах нитрита. Результаты определения нитрит-ионов с помощью разработанных ЧЭ приведены в табл. 8.

Таблица 7.

Градуировочные зависимости для определения нитрита в модельных растворах. Время экспозиции – 10 мин. Объем 5 мл, *n* = 3

Система	Сигнал: <i>A</i>	<i>r</i>	<i>s</i> ² ·10 ⁵
<u>V</u>	$A = 0,0007 c + 0,0005$	0,990	0,7
<u>VI</u>	$A = 0,0505 c^{0,6461}$	0,997	–
<u>VII</u>	$A = 0,0009 c + 0,0062$	0,975	1,0

Таблица 8.

Определение нитрита ЧЭ на основе синтеза соединения VI Объем 5 мл, $n = 3$. $P = 0,95$

Введено, мкг/мл	Найдено, $\bar{x} \pm \delta$, мкг/мл	s_r	R, %
1,0	1,0 \pm 0,3	0,10	100
5,0	4,7 \pm 0,8	0,07	94
10	10 \pm 2	0,06	100
20	20 \pm 2	0,04	100

Разработанные ЧЭ на основе систем V и VII пригодны и для визуального количественного определения нитритов в варианте тест-методов. При нанесении исследуемого раствора на сухие пластины с иммобилизованными реагентами и последующим высушиванием при комнатной температуре, видно отчетливое различие окраски от окраски фона. Данное различие удавалось заметить при концентрации нитрита 0,3 мкг/мл.

Реакции комплексообразования. Природа желатинового геля позволяет осуществить в нём реакции комплексообразования электростатически иммобилизованных органических реагентов с металлами. При сопоставлении оптических и химических свойств реагентов и их комплексов в растворах и в иммобилизованном состоянии, выяснилось, что электронные спектры и области pH существования комплексов идентичны.

В большинстве случаев вид кривых отклика ЧЭ на металлы подобен таковому на нитрит, что иллюстрирует табл. 9. Из приведённых данных в табл. 10 видно, что процесс образования комплексов в слое геля для большинства металлов определяется как внешней, так и внутренней диффузией, причём обе они зависят от времени.

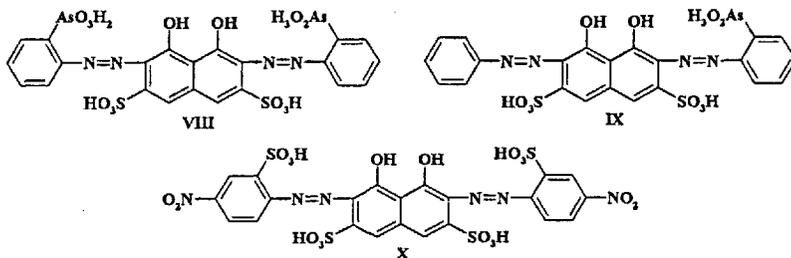


Таблица 9.

Кинетические диаграммы ЧЭ с иммобилизованным арсеназо III. Объем 0,6 мл
Металл: Th(IV)

Концентрация иона, мкг/мл	Функциональная зависимость	r
1	$A = 0,023 \ln t - 0,0733$	0,912
2	$A = 0,017 \ln t - 0,0253$	0,981
4	$A = 0,033 \ln t - 0,0595$	0,968

Таблица 10.

Диффузионные факторы в реакции комплексообразования иммобилизованного арсеназо III (VIII) с Th(IV) в геле. Объем 0,6 мл.

Концентрация иона, мкг/мл	t, c	Коэффициент диффузии $D, м^2/c$	
		Внешней	Внутренней
1	0-40	0,0102	0,0617
	40-120	0,0030	0,0376
	120-300	0,0002	0,0046
4	0-40	0,0149	0,0909
	40-120	0,0031	0,0388
	120-300	0,0012	0,0130

Градуировочные зависимости строили по величине сигнала – поглощение ЧЭ при фиксированной по времени выдержке в исследуемом растворе (табл. 11).

Таблица 11.

Градуировочные зависимости для определения элементов в модельных растворах.
Объем 0,63 мл. $n = 3$

Ион/реагент	Время контакта, мин	Сигнал: A	pH	r	$s^2 \cdot 10^6$
La(III)/VIII	10	$A = 0,0174c + 0,0152$	2,3	0,997	3,1
Th(IV)/VIII	3	$A = 0,0186c + 0,0340$	4M HCl	0,995	10,0
U(VI)/VIII	10	$A = 0,0043c + 0,0012$	4,0	0,993	10,0
Ca(II)/IX	3	$A = 0,0005c + 0,0148$	6,8	0,999	0,9

Результаты определения Ca(II) в модельных растворах и минеральных водах методом «введено-найдено» и методом добавок приведены в табл. 12.

Таблица 12.

Проверка правильности определения концентраций Са(II) в модельных растворах ЧЭ с иммобилизованным IX и в минеральных водах. Объём 0,6 мл, $P = 0,95$; $n=3$

Введено, мкг/мл	Добавлено, мкг/мл	Найдено, $\bar{x} \pm \delta$, мкг/мл	s_r	R, %
10		9±6	0,3	90
50		49±2	0,02	98
100		99±6	0,02	99
Минеральная вода "Теберда"	108	945±70	0,03	-
	217	1058±52	0,02	-
Питьевая вода "Святой источник"	108	1154±57	0,02	-
	217	169±21	0,05	-
		266±33	0,05	-
		381±19	0,02	-

Разработанные ЧЭ пригодны для визуального определения элементов в варианте тест-методов.

Реакции разрушения комплексов. ЧЭ на основе желатинового геля с электростатически иммобилизованными комплексами органических реагентов с металлами могут использоваться для определения или обнаружения анионов, которые разрушают окрашенный комплекс с металлом. По величинам уменьшения поглощения ЧЭ на основе иммобилизованного бариевого комплекса нитхромазо (X) при взаимодействии с сульфат-ионом была построена градуировочная зависимость, которая описывается следующим уравнением прямой:

$$A = 0,0064c + 0,012; r=0,999; s^2 = 5,0 \cdot 10^{-7}$$

Результаты определения сульфат-ионов в модельных растворах и в питьевых водах методом «введено-найденно» и методом добавок приведены в табл. 13.

В варианте тест-метода на фторид предложен иммобилизованный ториевый комплекс арсеназо III. При нанесении исследуемого раствора, содержащего фторид-ионы, на сухие пластинки и последующем высушивании при комнатной температуре, визуально наблюдалось изменение окраски ЧЭ, вследствие образования свободного реагента, пропорциональное концентрации фторида.

Таблица 13.

Проверка правильности работы ЧЭ с иммобилизованным бариевым комплексом нитхромазо (X) при определении SO_4^{2-} в модельных растворах и минеральных водах. Объем 0,63 мл, $P = 0,95$; $n=3$

Введено, мкг/мл	Добавлено, мкг/мл	Найдено, $\bar{x} \pm \delta$, мкг/мл	s_r	R , %
1,4		$1,4 \pm 0,2$	0,05	100,0
5,8		$5,9 \pm 0,3$	0,02	101,7
23,4		$23,6 \pm 1,8$	0,03	100,8
Минеральная вода "Эссентуки №17"	73	131 ± 16	0,05	-
	146	203 ± 10	0,02	-
		273 ± 20	0,03	-
Питьевая вода "Аква Минерале"	73	90 ± 11	0,05	-
	146	166 ± 16	0,04	-
		234 ± 17	0,03	-

Методом статистических моментов доказано, что экспериментальные данные могут быть корректно описаны нормальным распределением в отсутствие ассиметрии и эксцесса. Тесты данного метода, рассчитанные для концентраций, полученных при измерении ЧЭ с иммобилизованными реагентами приведены в табл. 14. Из полученных результатов видно, что отвечающие экспериментальным данным значения выборочных коэффициентов ассиметрии (γ_1^*) и эксцесса (γ_2^*) незначительно отличаются от нуля, поскольку они меньше контрольных значений, определяемых через теоретические значения статистических дисперсий $D(\gamma_1^*)$ и $D(\gamma_2^*)$. Следовательно, получающиеся данные можно считать подчиняющимися нормальному распределению и обрабатывать результаты эксперимента стандартными методами математической статистики.

Таблица 14.

Тесты метода моментов, характеризующие тип распределения получаемых значений концентраций желатиновым ЧЭ на сульфат с иммобилизованным бариевым комплексом нитхромазо (X) ($n=15$)

Параметр	Результат
Первый момент \bar{A}	0,067
Второй момент S_A^2	0,0029
Асимметрия γ_1	0,834
Дисперсия, $D(\gamma_1)$	0,291
Условие $ \gamma_1 \leq 3 \cdot (D(\gamma_1))^{0,5}$	Удовл.
Экцесс, γ_2	2,281
Дисперсия, $D(\gamma_2)$	0,609
Условие $ \gamma_2 \leq 5 \cdot (D(\gamma_2))^{0,5}$	Удовл.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методология ковалентной иммобилизации органических реагентов бисазозамещенных хромотроповой кислоты на поверхность прозрачной полистирольной матрицы, последовательно осуществляемыми нитрованием, восстановлением, диазотированием и азосочетанием. Установлено, что стадией, определяющей параметры изготавливаемых ЧЭ является нитрование, и лучшим способом сборки реагентов на поверхности - одностадийное сочетание диазополестирола с моноазосоединениями. Найдено, что динамические свойства чувствительных элементов не зависят от природы определяемого элемента, а время переходного процесса $T_{25\%}$ лимитируется внешней диффузией. Установлено, что из 12 изученных органических реагентов наилучшими оказались 2-полистиролазо-7-(2-арсонофенилазо)-1,8-дигидрокси-нафталин-3,6-дисульфокислота, 2-полистиролазо-7-(2-карбоксофенилазо)-1,8-дигидрокси-нафталин-3,6-дисульфокислота и 2-полистиролазо-7-(2-сульфо-4-нитрофенилазо)-1,8-дигидрокси-нафталин-3,6-дисульфокислота. ЧЭ на основе 2-полистиролазо-7-(2-сульфо-4-нитрофенилазо)-1,8-дигидрокси-нафталин-3,6-дисульфокислоты позволяют корректно определять V_a (II), с минимально определяемым содержанием 1,8 мкг/мл. Разработан-

ные ЧЭ пригодны для длительной работы в режиме накопления сигнала - элюирование металла кислотой.

2. Предложено использовать ЧЭ с осуществлением аналитических реакций в тонких слоях желатинового геля, закрепленного на прозрачном полимерном носителе - триацетилцеллюлозе. Установлено, что протонированные аминокислотные фрагменты макромолекулы желатина позволяют осуществлять эффективную электростатическую иммобилизацию реагентов-сульфонатов - арсеназо III, арсеназо I, нитрохромазо, хлорфосфоназо I, карбоксиарсеназо, 2-фенилазо-7-(2-арсонофенилазо)-1,8-дигидроксинафталин-3,6-дисульфокислоту, эриохромцианин R, ксиленоловый оранжевый, ализариновый красный и др. Установлено, что высокая емкость геля по отношению к реагентам зависит от размера их молекул и связана с фрактальными свойствами его поверхности с размерностью $\sim 3,6$. Обнаружено, что это позволяет создать высокие концентрации реагентов в фазе геля, вплоть до $0,5$ моль/дм³ для арсеназо III. Исследована электростатическая иммобилизация 18 реагентов и показана возможность осуществления различных аналитических реакций в фазе геля - синтез аналитических форм, комплексообразование с ионами металлов, разрушение иммобилизованных комплексов.

3. Разработан ЧЭ для определения нитритов на основе реакций синтеза азокрасителей в пленке желатинового геля за счет: самосочетания иммобилизованной аш-кислоты; азосочетания 4-нитрофенилдиазония с иммобилизованной хромотроповой кислотой; азосочетания иммобилизованных сульфаниловой и хромотроповой кислот. Установлено, что образование азокрасителей в геле контролируется внешней и внутренней диффузией. Методом статистических моментов доказано, что экспериментальные данные могут быть корректно описаны нормальным распределением в отсутствие асимметрии и эксцесса. Правильность определения нитрит-ионов, с минимумом определяемого содержания до $0,9$ мкг/мл доказана на примере модельных растворов методом введено-найдено. Время выполнения определения 10 мин.

4. Изучены реакции комплексообразования арсеназо III и аналогов с металлами в желатиновом геле. Показано, что в лабильных системах - U(VI), La(III) и Th(IV) - процесс нарастания поглощения ЧЭ протекает до состояния полного насыщения, а время отклика ЧЭ лимитируется внешней и внутренней диффузией. Правильность определения La(III) и Th(IV) в диапазоне 0,5-10 мкг/мл, U(VI) в диапазоне 0,5-15 мкг/мл, Ca(II) в диапазоне 5-100 мкг/мл и SO_4^{2-} в диапазоне 0,5-25 мкг/мл доказана на примере модельных растворов методом «введено-найдено». Разработанные ЧЭ пригодны для определения Ca(II) и SO_4^{2-} в минеральных и питьевых водах, а также для использования в качестве тест-средств на La(III), Th(IV), Ca(II) и F.

5. Сравнительное изучение ковалентно и электростатически иммобилизованных реагентов показало, что ЧЭ на основе полистирола характеризуются большой скоростью отклика. Чувствительность определений с ЧЭ на основе желатина практически не зависит от количества иммобилизованного реагента, но зависит от времени. Оценки нижних границ определяемых содержаний в обоих случаях составляют ~ 1 мкг/мл. Преимущество ЧЭ на основе полистирола – высокая устойчивость в сильно кислых и сильно щелочных средах. Достоинство ЧЭ на основе желатина – простота изготовления. В варианте тест-средств достоинством обеих матриц является прозрачность, которая улучшает визуальное различие изменения окраски на окрашенном фоне.

Основное содержание диссертации изложено в публикациях:

1. Шереметьев С.В., Кузнецов В.В., Желтов А.Я. Чувствительные элементы с ковалентно–иммобилизованными металлоиндикаторами для оптических сенсоров: Тез. докл. Всероссийской конференции по аналитической химии “Аналитика России 2004”. – Москва, 2004. – С. 108.

2. Шереметьев С.В., Кузнецов В.В. Реакции синтеза азокрасителей в отверждённом желатиновом геле и их аналитическое применение при определении нитрита // Сборник научн. трудов “Успехи в химии и химической технологии”. – М., 2005. – Т. XIX, № 3(51). – С. 83–86.
3. Шереметьев С.В., Кузнецов В.В. Тест–метод в отверждённом желатиновом геле для определения сульфатов // Сборник научн. трудов “Успехи в химии и химической технологии”. – М., 2006. – Т. XX, № 3(61). – С. 48–51.

Принято к исполнению 14/11/2006
Исполнено 15/11/2006

Заказ № 930
Тираж: 100 экз.

Типография «11-й ФОРМАТ»
ИНН 7726330900
115230, Москва, Варшавское ш., 36
(495) 975-78-56
www.autoreferat.ru

